



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08K 5/5353 (2006.01)

(45) 공고일자	2006년11월24일
(11) 등록번호	10-0648581
(24) 등록일자	2006년11월15일

(21) 출원번호	10-2002-7002695	(65) 공개번호	10-2002-0029393
(22) 출원일자	2002년02월28일	(43) 공개일자	2002년04월18일
심사청구일자	2005년08월22일		
번역문 제출일자	2002년02월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/008163	(87) 국제공개번호	WO 2001/18105
국제출원일자	2000년08월22일	국제공개일자	2001년03월15일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브وار, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

19941821.7

1999년09월02일

독일(DE)

(73) 특허권자

바이엘 약티엔게젤샤프트
 독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자

조벨, 미카엘
 독일 데-40547뒤 셀도르프리니 세르스트라쎄10

엑켈, 토마스
 독일 데-41540도르마겐파우엔스트라쎄51

데르, 토르스텐
 독일 데-41542도르마겐요한-헨델-스트라쎄15

비트만, 디터
독일 데-51375레버쿠센에른스트-루드비히-키르쉬너-스트라쎄 41

(74) 대리인

주성민
김영

심사관 : 정진성

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 난연성 폴리카보네이트 A B S 블렌드

(57) 요약

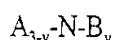
본 발명은 포스포네이트아민을 포함하는 폴리카보네이트-ABS 몰딩 조성물에 관한 것이며, 이 몰딩 조성물은 난연성이며, 양호한 수준의 가공 성질, 예를 들어 개선된 유동 특성, 개선된 탄성 모듈러스 및 가공 조작 동안 장치 상에 생성되는 코팅이 감소되는 특성을 가지며, 이 그래프트 중합체는 괴상(mass), 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법으로 제조한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- A) 방향족 폴리카보네이트 및(또는) 폴리에스테르 카보네이트 40 내지 99 중량부,
- B) B.1) 50 내지 99 중량%의 1 종 이상의 비닐 단량체가,
- B.2) 유리전이온도가 < 10 °C 인 50 내지 1 중량%의 1 종 이상의 그래프트 기재상에 그래프트된, 괴상, 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법에 의해 제조된 그래프트 중합체 0.5 내지 60 중량부,
- C) 비닐(공)중합체 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트의 군으로부터 선택된 1 종 이상의 열가소성 중합체 0 내지 45 중량부,
- D) 하기 화학식 (I)의 포스포네이트 아민 0.1 내지 30 중량부

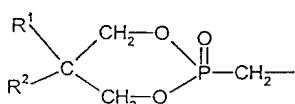
<화학식 I>



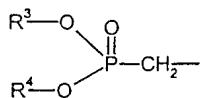
[상기 식에서,

A는 하기 화학식(IIa) 또는 (IIb)의 라디칼을 나타내고,

<화학식 IIa>



<화학식 IIb>



R^1 및 R^2 는 각각 서로 독립적으로 비치환 또는 치환된 C_1-C_{10} -알킬 또는 비치환 또는 치환된 C_6-C_{10} -아릴이고,

R^3 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 비치환 또는 치환된 C_1-C_{10} -알킬 또는 비치환 또는 치환된 C_6-C_{10} -아릴이거나, 또는

R^3 및 R^4 는 함께 비치환 또는 치환된 C_3-C_{10} -알킬렌을 나타내고,

y는 0, 1 또는 2를 나타내고,

치환기 B는 각각 독립적으로 수소, 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 C_2-C_8 -알킬, 또는 비치환 또는 치환된 C_6-C_{10} -아릴이다], 및

E) 플루오르화 폴리올레핀 0 내지 5 중량부

를 포함하는 블렌드.

청구항 2.

제1항에 있어서, 60 내지 98.5 중량부의 A, 1 내지 40 중량부의 B, 0 내지 30 중량부의 C, 1 내지 25 중량부의 D 그리고 0.1 내지 3 중량부의 E를 포함하는 블렌드.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 2 내지 25 중량부의 C를 포함하는 블렌드.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 2 내지 20 중량부의 D를 포함하는 블렌드.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 비닐 단량체 B.1의

B.1.1) 스티렌, α -메틸스티렌, 고리 부분에서 할로겐 또는 알킬로 치환된 스티렌, 및(또는) (메트)아크릴산 C_1-C_8 -알킬에 스테르, 및

B.1.2) 불포화 니트릴, (메트)아크릴산 C_1-C_8 -알킬에스테르, 및(또는) 불포화 카르복실산의 유도체

의 혼합물인 블렌드.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 그래프트 기재가 디엔 고무, EP(D)M 고무, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘(silicone), 클로로프렌 및 에틸렌/비닐 아세테이트 고무의 군으로부터의 1 종 이상의 고무로부터 선택된 것인 블렌드.

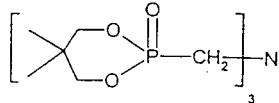
청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 포스포네이트가 하기 군으로부터 선택된 것인 블렌드:

5,5,5',5',5",5"-헥사메틸트리스(1,3,2-디옥사포스포리난메탄)아민-2,2',2"-트리옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-N-페닐-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디클로로메틸-, P,2-디옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디클로로메틸-N-페닐-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디-(4-클로로부틸)-5,5-디메틸-2-옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메탄]-N-(2-클로로에틸)-5,5-디클로로메틸-, P,2-디옥시드.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 포스포네이트로서 하기 화학식의 화합물을 포함하는 블렌드.



청구항 9.

제1항 또는 제2항에 있어서, 윤활제, 이형제, 핵형성제, 정전기 방지제, 안정화제, 염료(coloring) 및 안료(pigment)의 군으로부터 선택된 첨가제를 1 종 이상 포함하는 블렌드.

청구항 10.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 D 이외의 내화제를 추가로 포함하는 블렌드.

청구항 11.

성분 A 내지 E를 다른 임의적인 첨가제들과 혼합하고 용융-혼합(melt-compounding)함을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 블렌드의 제조 방법.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

제1항 또는 제2항에 따른 블렌드로부터 얻어지는 몰딩 제품.

명세서

기술분야

본 발명은 포스포네이트아민을 포함하는 폴리카보네이트-ABS 몰딩 조성물에 관한 것이며, 이 몰딩 조성물은 난연성이며, 양호한 수준의 가공 성질을 가지며, 이 그래프트 중합체는 괴상(mass), 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법으로 제조한다.

배경기술

미국 특허 제 4,073,767호 및 제5,844,028호는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 폴리아미드에 대한 적절한 난연제로서 포스포리난 고리류를 포함하는 고리형 인화합물을 개시한다. 미국 특허 제 4,397,750호에는, 폴리프로필렌 및 다른 폴리올레핀에 대한 효과적인 난연제로서 특정 고리형 포스포네이트 에스테르가 기재되어 있다. 미국 특허 제 5,276,066 및 제5,844,028호에는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 스티렌 중합체, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐아세테이트 또는 폴리카보네이트에 있어서 난연제로서 사용될 수 있는 특정 (1,3,2-디옥사포스포리난메탄)아민류가 기재되어 있다.

미국 특허 제3,505,431호, 프랑스 특허 제1,371,139호, 미국 특허 제3,711,577호, 미국 특허 제4,054,544호는 부분적으로 할로겐화되어 있는 비고리형 트리포스포네이트아민을 개시하고 있다.

EP-A 0,640,655에는 방향족 폴리카보네이트, 스티렌 함유 공중합체, 및 그래프트(graft) 중합체가 기재되어 있으며, 이들은 단량체 및/또는 올리고머성 인화합물로 난연성을 부여할 수 있다.

EP-A 0,363,608호에는 난연제로서 방향족 폴리카보네이트, 스티렌-함유 공중합체 또는 그래프트 공중합체, 그리고 올리고머성 포스페이트의 난연성 중합체 혼합물이 개시되어 있다. 몇몇 응용예(예:케이싱 부품의 내부의 몰딩 부품)의 경우에는 이들 혼합물의 가열 조건하에서의 치수 안정성이 종종 불충분하다.

미국 특허 제5,061,745호에는 방향족 폴리카보네이트, ABS 그래프트 중합체 및/또는 스티렌-함유 공중합체 및 모노포스페이트의 혼합물이 난연제로서 개시되어 있다. 이들 혼합물의 스트레스 균열 저항성의 수준은 벽이 얇은 케이싱 부품을 제조하기에 종종 불충분하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 탁월한 난연성 및 가공 성질, 예를 들어 개선된 유동 특성, 개선된 탄성 모듈러스 및 가공 조작 동안 장치 상에 생성되는 코팅의 감소를 갖는 폴리카보네이트/ABS 블렌드를 제공하는 것이다. 이러한 특성들은 특히 데이타 기술(예: 모니터, 프린터, 복사기 등의 케이싱) 분야에 응용하는 경우 요구된다.

포스포네이트 아민과 디엔 고무 기재 그래프트 중합체를 포함하며, 괴상, 용액 또는 괴상-현탁 중합 방법에 의해 제조되는 PC/ABS 몰딩 조성물이 바람직한 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 하기를 포함하는 블렌드를 제공한다:

A) 40 내지 99, 바람직하게는 60 내지 98.5 중량부의 방향족 폴리카보네이트 및/또는 폴리에스테르카보네이트

B) 0.5 내지 60, 바람직하게는 1 내지 40, 특히 2 내지 25 중량부의 그래프트 중합체(하기 성분들을 괴상, 용액 또는 괴상-현탁 중합하여 제조함)

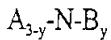
B.1) 50 내지 99, 바람직하게는 65 내지 98 wt%의 1 종 이상의 비닐 단량체

B.2) 50 내지 1, 바람직하게는 35 내지 2 wt%의 1 종 이상의 그래프트 기재(유리전이온도 < 10 °C, 바람직하게는 < 0 °C, 특히 바람직하게는 < -10 °C),

C) 0 내지 45, 바람직하게는 0 내지 30, 특히 바람직하게는 2 내지 25 중량부의 비닐(공)중합체 및 폴리알킬렌테레프탈레이트의 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 열가소성 중합체,

D) 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 특히 바람직하게는 2 내지 20 중량부의 화학식 (I)의 포스포네이트아민

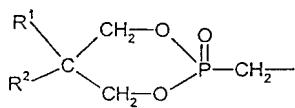
화학식 I



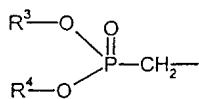
상기 식에서,

A는 화학식(IIa) 또는 (IIb)의 기를 나타내고,

화학식 IIa



화학식 IIb



R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₀-알킬 또는 비치환 또는 치환된 C₆-C₁₀-아릴이고,

R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환된 C₁-C₁₀-알킬 또는 비치환 또는 치환된 C₆-C₁₀-아릴이거나, 또는

R³ 및 R⁴는 함께 비치환 또는 치환된 C₃-C₁₀-알킬렌이고,

y는 0, 1 또는 2를 의미하고,

B는 독립적으로 수소, 임의적으로 할로겐화된 C₂-C₈-알킬, 비치환 또는 치환된 C₆-C₁₀-아릴이고,

E) 0 내지 5, 바람직하게는 0.1 내지 3, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부의 풀루오르화 폴리올레핀.

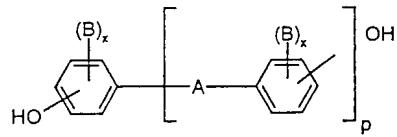
성분 A

본 발명에 적합한 성분 A에 있어서 방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카보네이트는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다(방향족 폴리카보네이트의 제조를 위해서는 예를 들어 문헌[Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964] 및 DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396를 참조하고; 방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위해서는 예를 들어 DE-OS 3 077 934를 참조할 것).

방향족 폴리카보네이트는 예를 들면 디페놀과 카르복실산 할라이드, 바람직하게는 포스겐 및/또는 방향족 디카르복실산디 할라이드, 바람직하게는 벤젠디카르복실산디할라이드를 상 경계 방법(phase boundary process)에 의해 반응시키는데, 임의적으로 사슬 종결제(예: 모노페놀) 및 임의적으로 기능기가 3 개 이상인 분자 제제(예: 트리페놀 또는 테트라페놀)을 사용한다.

방향족 폴리카보네이트 및/또는 방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위한 디페놀류는 바람직하게는 하기 화학식(III)의 화합물들이다:

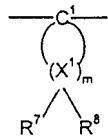
화학식 III



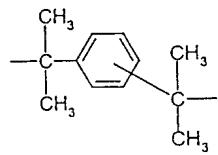
상기 식에서,

A는 단일 결합, C₁-C₅-알킬렌, C₂-C₅-알킬리텐, C₅-C₆-시클로알킬리텐, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-օ-릴렌(임의적으로 이종원자를 포함하는 다른 방향족 고리와 축합될 수 있다), 또는 화학식(IV) 또는 화학식(V)의 기이고,

화학식 IV



화학식 V



B는 서로 독립적으로 C₁-C₁₂-알킬, 바람직하게는 메틸, 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬이고,

x는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

p는 1 또는 0이고,

R⁷ 및 R⁸은 각 X¹에 대해서 개별적으로 선택가능하며, 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₆-알킬, 바람직하게는 수소, 메틸 또는 에틸을 의미하고,

X¹은 탄소를 의미하고,

m은 4 내지 7, 바람직하게는 4 또는 5의 정수를 의미하는데,

단, 하나 이상의 X¹ 원자 상에서 R⁷ 및 R⁸은 공히 알킬이다.

선호되는 디페놀류는 히드록시페닐, 레소르신올, 디히드록시디페놀, 비스(히드록시페닐)-C₁-C₅-알칸, 비스(히드록시페닐)-C₅-C₆-시클로알칸, 비스(히드록시페닐)-에테르, 비스(히드록시페닐)-술폭시드, 비스(히드록시페닐)-케톤, 비스(히드록시페닐)-술폰 및 α,α-비스(히드록시페닐)-디이소프로필벤젠 및 그의 고리가 브롬화 및/또는 염소화된 유도체이다.

특히 선호되는 디페놀류는 4,4'-디히드록시디페놀, 비스페놀-A, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-디히드록시디페닐술피드,

4,4'-디히드록시디페닐술폰 및 그의 디브롬화 및 테트라브롬화 또는 염소화 유도체[예: 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 또는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판]이다.

2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판(비스페놀-A)가 특히 선호된다.

상기 디페놀류는 개별적으로 또는 임의의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

상기 디페놀류는 문헌에 공지되어 있거나 문헌에 공지되어 있는 방법에 의해 얻을 수 있다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트를 제조하기 위한 적절한 사슬 종결제로는 예를 들면, 페놀, p-클로로페놀, p-tert-부틸페놀 또는 2,4,6-트리브로모페놀이 있고, 또한 장쇄 알킬페놀로서 예를 들면 DE-OS 2 842 005에 따른 4-(1,3-테트라메틸부틸)-페놀 또는 알킬 치환기에 총 8 내지 20 개의 탄소원자를 가지고 있는 모노알킬페놀 또는 디알킬페놀(예: 3,5-디-tert-부틸페놀, p-이소-옥틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-도데실페놀 및 2-(3,5-디메틸헵틸)-페놀 및 4-(3,5-디메틸헵틸)-페놀)이 있다. 사슬 종결제의 사용량은 일반적으로 각 경우에 사용된 디페놀의 총 몰수 기준으로 0.5 몰% 내지 10 몰%이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트의 평균 질량평균분자량(Mw, 예를 들어 초원심분리(ultracentrifuge) 또는 광산란법으로 측정함)은 10,000 내지 200,000, 바람직하게는 20,000 내지 80,000이다.

열가소성, 방향족 폴리카보네이트는 공지된 수단을 사용하여 분지시킬 수 있는데, 바람직하게는 기능기가 3 개 이상인 화합물(예: 페놀기를 3 개 이상 가진 화합물)을, 사용된 디페놀의 총량 기준으로, 0.05 내지 2.0 몰% 혼입시키는 방법을 사용할 수 있다.

폴리카보네이트 단일 중합체 및 폴리카보네이트 공중합체가 공히 적합하다. 성분 A로서 본 발명에 따른 폴리카보네이트를 제조하기 위하여 히드록시-아릴옥시 말단 기를 갖는 폴리디오가노실록산을, 디페놀 총 사용량 기준으로 1 내지 25 wt%, 바람직하게는 2.5 내지 25 wt% 사용하는 것도 가능하다. 이들은 공지되어 있거나(예: 미국 특허 제3,419,634호), 또는 문헌에 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 폴리디오르가노실록산 함유 폴리카보네이트 공중합체의 제조 방법은 예를 들면 DE-OS 3 334 782에 개시되어 있다.

선호되는 폴리카보네이트류로는, 비스페놀-A 폴리카보네이트 단일 중합체 및 비스페놀 A와, 선호되거나 특히 선호된다 고 언급된 다른 디페놀[특히 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)-프로판]을 디페놀의 총 몰수 기준으로 15 몰% 이하로 갖는 폴리카보네이트 공중합체가 있다.

방향족 폴리에스테르카보네이트를 제조하기 위한 방향족 디카르복실산디 할라이드는 이소프탈산, 테레프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산의 2염화물인 것이 바람직하다.

1:20 내지 20:1 비율의 이소프탈산과 테레프탈산의 2가산 2염화물의 혼합물이 특히 선호된다.

폴리에스테르카보네이트를 제조함에 있어서, 2기능기 산 유도체로서 카르복실산 할라이드, 바람직하게는 포스겐이 추가적으로 혼입된다.

방향족 폴리에스테르카보네이트의 제조를 위한 사슬 종결제로서 앞서 언급된 모노페놀류에 더하여 그들의 클로로포르메이트류 및 방향족 모노카르복실산의 염화물(이들은 임의적으로 C_1-C_{22} 알킬 기 또는 할로겐 원자들에 의해 치환될 수 있다) 그리고 지방족 C_2-C_{22} -모노카르복실산 염화물이 있다.

상기 사슬 종결제의 양은 각 경우에 0.1 내지 10 몰%이다(페놀계 사슬 종결제의 경우에는 디페놀 몰 수 기준으로 그리고 모노카르복실산 염화물 사슬 종결제의 경우에는 디카르복실산 2염화물의 몰 수 기준).

상기 방향족 폴리에스테르카보네이트는 또한 혼입된 방향족 히드록시카르복실산을 함유할 수 있다.

상기 방향족 폴리에스테르카보네이트는 공지된 방법(예: DE-OS 29 40 024 및 DE-OS 30 07 934 참조)에 의해서 선형이거나 분지될 수 있다.

사용될 수 있는 분지 제제의 예로는 기능기가 3 개 이상인 카르복실산 염화물(예:트리메스산 3염화물, 시아누르산 3염화물, 3,3'-4,4'-벤조페논테트라카르복실산 4염화물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 4염화물 또는 피로멜리트산 4염화물: 디카르복실산 2염화물 사용량 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양), 기능기가 3 개 이상인 폐놀류{예: 플로로글루시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)-2-헵텐, 4,4-디메틸-2,4,6-트리(4-히드록시페닐)헵탄, 1,3,5-트리(4-히드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리(4-히드록시페닐)에탄, 트리-(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스[4,4-비스(4-히드록시페닐)-시클로헥실]프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐-이소프로필)페놀, 테트라(4-히드록시페닐)메탄, 2,6-비스(2-히드록시-5-메틸-벤질) -4-메틸-페놀, 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판, 테트라(4-[4-히드록시페닐-이소프로필]-페녹시)메탄, 1,4-비스-[4,4'-디히드록시트리-페닐]-메틸]-벤젠: 디페놀 사용량 기준으로 0.01 내지 1.0 몰%의 양}가 있다. 폐놀계 분지 제제는 디페놀과 함께 초기에 사용될 수 있으며, 산 염화물 분지 제제는 산 2염화물과 함께 도입될 수 있다.

상기 열가소성, 방향족 폴리에스테르카보네이트에서 카보네이트 구조 단위의 비율은 의도에 따라 변할 수 있다.

카보네이트 기의 비율은 바람직하게는 100 몰%이하, 특히 80 몰% 이하, 특히 바람직하게는 50 몰% 이하이다(에스테르기와 카보네이트 기의 합계 기준).

방향족 폴리에스테르카보네이트의 에스테르 부분 및 카보네이트 부분은 공히 블록 형태 또는 축중합물 내에 무작위적으로 분산 형태로 존재할 수 있다.

방향족 폴리에스테르카보네이트의 상대 용액 점도(η_{rel})의 범위는 1.18 내지 1.4, 바람직하게는 1.22 내지 1.3이다(25 °C에서 100 ml 메틸렌클로라이드 중 0.5 g의 폴리에스테르 카보네이트 용액에 대해서 측정함).

열가소성, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리에스테르카보네이트는 단독으로 또는 서로 임의의 혼합물로 사용될 수 있다.

성분 B

고무-개량된 그래프트 중합체 B는 B.1.1 및 B.1.2에 따르는 단량체들의 랜덤 (공)중합체 및 B.1.1 및 B.1.2에 따르는 단량체들의 랜덤 (공)중합체가 그래프트된 고무 B.2로 구성되며, B는 괴상, 용액, 또는 괴상-용액 중합 방법(예: 미국 특허 문헌[US 3 243 481, US 3 509 237, US 3 660 535, 4 221 833 및 US 4 239 863]에 개시된 방법)에 의해 제조된다.

단량체 B.1.1의 예로는 스티렌, α -메틸스티렌, 할로겐 또는 알킬로 고리 부분에서 치환된 스티렌(예: p-메틸스티렌, p-클로로스티렌), (Meth)아크릴산 C₁-C₈-알킬에스테르(예: 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트 및 t-부틸아크릴레이트)가 있다. 단량체 B.1.2의 예로는 불포화 니트릴(예: 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, (Meth)아크릴산 C₁-C₈-알킬에스테르(예: 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트), 불포화 카르복실 산의 유도체(예: 무수물 및 이미드)(예: 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드) 또는 이들의 혼합물이 있다.

선호되는 단량체 B.1.1은 스티렌, α -메틸스티렌 및/또는 메틸메타크릴레이트이고, 선호되는 단량체 B.1.2는 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및/또는 메틸메타크릴레이트이다.

특히 선호되는 단량체 B.1.1은 스티렌이고, 특히 선호되는 단량체 B.1.2는 아크릴로니트릴이다.

고무-개량된 그래프트 중합체 B에 대하여 적절한 고무 B.2는 예를 들면, 디엔 고무, EP(D)M 고무, 즉 에틸렌/프로필렌 및 임의적으로 디엔, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 실리콘(silicone), 클로로프렌 및 에틸렌/비닐아세테이트 고무에 기초한 것들이다.

선호되는 고무 B.2는 디엔 고무(예를 들어 부타디엔, 이소프렌 등에 기초한 것) 또는 디엔 고무 또는 디엔 고무의 공중합체 또는 다른 공중합가능한 단량체(예를 들어 B.1.1 및 B.1.2에 따른 것)와 이들과의 혼합물인데, 단 성분 B.2의 유리전이온도는 10 °C, 바람직하게는 -10 °C 미만이다. 순수한 폴리부타디엔 고무가 특히 선호된다.

필요하다면, 그리고 그 결과 성분 B.2의 고무 특성이 악화되지 않는다면, 성분 B는 추가적으로 소량의(B.2 기준으로 보통은 5 wt% 미만, 바람직하게는 2 wt% 미만) 가교 결합 작용을 갖는 에틸렌 부분을 갖는 단량체를 포함할 수 있다. 가교 결

합 작용을 갖는 이러한 단량체들의 예로는 알킬렌디올 디(meth)아크릴레이트, 폴리에스테르 디(meth)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 트리알릴시아누레이트, 알릴(meth)아크릴레이트, 디알릴 말레이이트 및 디알릴 푸마레이트가 있다.

고무-개량된 그래프트 중합체 B는

50 내지 99, 바람직하게는 65 내지 98, 특히 바람직하게는 75 내지 97 중량부의, 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 95 중량부의, B.1.1에 따른 단량체 및 1 내지 50, 바람직하게는 5 내지 40 중량부의 B.1.2에 따른 단량체의 혼합물을;

1 내지 50, 바람직하게는 2 내지 35, 특히 바람직하게는 2 내지 15, 특히 2 내지 13 중량부의 고무성분 B.2의 존재하에서 그래프트 중합시켜서 얻고, 이 그래프트 중합 반응은 괴상, 용액, 괴상-현탁 중합 방법에 따라서 수행한다.

고무-개량된 그래프트 중합체 B를 제조함에 있어서 그래프트 중합 반응 전에, 상기 고무 성분 B.2가 단량체들 B.1.1 및 B.1.2의 혼합물 중에 용해된 형태로 존재해야 한다. 따라서, 상기 고무 성분 B.2는 B.1.1 및 B.1.2에서의 용액이 불가능하도록 많이 가교결합되어서는 안되고, 또한 그래프트 중합 반응의 초기 단계에서 B.2가 불연속적인 입자 형태로 존재해서도 안된다. 상기 입자들의 모폴로지(morphology) 및 B.2의 가교 반응의 증가는 제품 B의 특성에 중요하며, 오직 그래프트 중합반응 도중에 일어난다(이와 관련하여 예를 들어 문헌[Ullmann, Encyclopaedie der technischen Chemie, vol 19, p. 284 et seq., 4th edition 1980] 참조).

B.1.1 및 B.1.2의 랜덤 공중합체는 보통 중합체 B 중에 존재하는데, 부분적으로는 고무 B.2 상에 또는 내부에 그래프트되어 있으며, 이러한 그래프트 혼합 중합체는 중합체 B 중에서 불연속적인 입자들을 형성한다. 전체 B.1.1 및 B.1.2의 공중합체 중에서 그래프트된 B.1.1 및 B.1.2의 공중합체의 함량, 즉 그래프트 수율(=실제 그래프트된 단량체 무게/사용된 전체 그래프트 단량체 ×100[%])은 2 내지 40%, 바람직하게는 3 내지 30%, 특히 바람직하게는 4 내지 20%이다.

생성된 그래프트된 고무 입자들의 평균 입자 직경(전기 현미경 이미지에서 계수하여 결정)은 0.5 내지 5 μm , 바람직하게는 0.8 내지 2.5 μm 이다.

성분 C

성분 C는 하나 이상의 열가소성 비닐(공)중합체 C.1, 폴리알킬렌테레프탈레이트 C.2를 포함한다.

적절한 (공)중합체 C.1은 하기 단량체들 중 하나 이상의 중합체이다: 비닐 방향족, 비닐시아나이드(예: 불포화 니트릴), C_1-C_8 -알킬(meth)아크릴레이트, 불포화 카르복실산 및 유도체(예: 불포화 카르복실산의 무수물 및 이미드).

하기 (공)중합체가 특히 적합하다:

C.1.1 50 내지 99, 바람직하게는 60 내지 80 중량부의 비닐 방향족 및/또는 고리-치환된 비닐 방향족(예: 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌), 및/또는 C_1-C_8 알킬메타크릴레이트(예: 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트), 그리고

C.1.2 1 내지 50, 바람직하게는 20 내지 40 중량부의 비닐시아나이드, 예를 들면 불포화 니트릴(예: 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴) 및/또는 C_1-C_8 알킬(meth)아크릴레이트(예: 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트) 및/또는 불포화 카르복실산(예: 말레산) 및/또는 유도체, 예를 들어 불포화 카르복실산의 무수물 및 이미드(예: 말레산 무수물 및 N-페닐말레이미드).

(공)중합체 C.1은 수지성이고 열가소성이며 고무가 존재하지 않는다.

C.1.1 스티렌 및 C.1.2 아크릴로니트릴의 공중합체가 특히 선호된다.

C.1에 따른 (공)중합체는 공지되어 있고, 라디칼 중합 반응, 특히 유화, 현탁, 용액 또는 괴상 중합 반응으로 제조할 수 있다. 성분 C에 따른 (공)중합체는 15,000 내지 200,000의 분자량 Mw(중량 평균치: 광산란법 또는 침전법으로 결정)를 갖는 것이 바람직하다.

성분 C.2의 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 방향족 디카르복실산 또는 그의 반응성 유도체(예: 디메틸에스테르 또는 무수물)를 지방족, 지환족(cycloaliphatic) 또는 아르알리파틱 디올 및 이들 반응물들의 혼합물과 반응시켜서 얻는다.

선호되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 디카르복실산 성분 기준으로 80 wt% 이상, 바람직하게는 90 wt% 이상의 테레프탈산기를 포함하고, 디올 성분 기준으로 80 wt% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이상의 에틸렌글리콜 및/또는 1,4-부탄디올기를 포함한다.

선호되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 테레프탈산 에스테르에 더하여, 탄소수 8 내지 14 개의 다른 방향족 또는 지환족 디카르복실산, 또는 탄소수 4 내지 12 개의 지방족 디카르복실산, 예를 들어 프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 세박산, 아젤라산, 시클로헥산디아세트산기들을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하 포함할 수 있다.

선호되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 에틸렌글리콜 또는 1,4-부탄디올기에 더하여, 탄소수 3 내지 12 개인 다른 지방족 디올 또는 탄소수 6 내지 21 개인 지환족 디올, 예를 들면 1,3-프로판디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-에틸-2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 1,4-디-(β -히드록시에톡시)벤젠, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸시클로부탄, 2,2-비스(4- β -히드록시에톡시페닐)프로판 및 2,2-비스(4-히드록시프로포시페닐)프로판(DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932 참조)을 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하 포함할 수 있다.

상기 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 비교적 소량의 3 또는 4가 알콜 또는 3 또는 4가 카르복실산(예를 들면 DE-OS 19 00 270 및 미국 특허 제 3,692,744호에 따른 것들)을 포함하여 분지될 수 있다. 선호되는 분지 제제의 예들로는 트리메스산, 트리멜리트산, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이 있다.

특히 선호되는 것은 오직 테레프탈산 및 그의 반응성 유도체(예: 그의 디알킬 에스테르)와 에틸렌글리콜 및/또는 1,4-부탄디올로부터 제조되는 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 또는 이들 폴리알킬렌 테레프탈레이트들의 혼합물이다.

폴리알킬렌 테레프탈레이트들의 혼합물은 1 내지 50 wt%, 바람직하게는 1 내지 30 wt%의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 50 내지 99 wt%, 바람직하게는 70 내지 99 wt%의 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 포함한다.

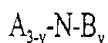
사용된 폴리알킬렌 테레프탈레이트들의 고유(intrinsic) 점도는 0.4 내지 1.5 dl/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.2 dl/g이며, 우렐로드 점도계를 사용하여 25 °C, 페놀/o-디클로로벤젠(1:1 중량부)에서 측정한다.

상기 폴리알킬렌 테레프탈레이트는 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다(예: 문헌[Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, p. 695 et seq., Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973]).

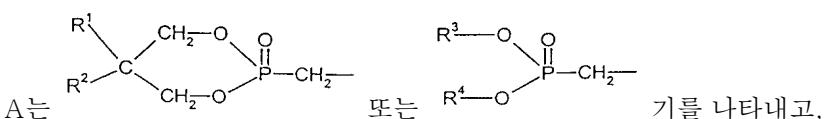
성분 D

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 난연제로서 화학식(I)의 포스포네이트 아민을 1 종 이상 포함한다.

<화학식 I>



상기 식에서,



여기서, R¹, R², R³ 및 R⁴ 그리고 B 및 y는 상기와 같은 의미를 가지고,

B는 바람직하게는 독립적으로 수소, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필(이들은 할로겐으로 치환될 수 있다), 비치환된 C₆-C₁₀-아릴 또는 C₁-C₄ 알킬 및/또는 할로겐으로 치환된 C₆-C₁₀-아릴, 특히 페닐 또는 나프틸이다.

R¹, R², R³ 및 R⁴의 알킬은 독립적으로 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-, 이소-, sec- 또는 tert- 부틸, 웬틸 또는 헥실이다.

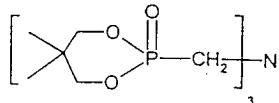
R¹, R², R³ 및 R⁴의 치환된 알킬은 독립적으로 바람직하게는 할로겐 치환된 C₁-C₁₀-알킬, 특히 1 또는 2 치환된 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-, 이소-, sec-, tert- 부틸, 웬틸 또는 헥실이다.

R³ 및 R⁴는 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸, 특히 시클로펜틸 또는 시클로헥실을 형성한다.

R¹, R², R³ 및 R⁴에서, C₆-C₁₀-아릴은 독립적으로 바람직하게는 페닐, 나프틸 또는 비나프틸, 특히 o-페닐, o-나프틸, o-비나프틸인데, 이들은 할로겐으로 치환(일반적으로 1, 2 또는 3회 치환)될 수 있다.

바람직한 예로서 다음을 언급한다: 화학식(I-1)의 5,5,5',5',5",5"-헥사메틸트리스(1,3,2-디옥사포스포리난메탄)아미노-2,2',2"-트리옥시드

화학식 I-1



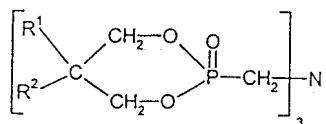
(미국 세인트 루이스 소재 솔루시아 인크사의 실험적 제품 XPM 1000)

1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디메틸-N-페닐-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디부틸-5,5-디메틸-, 2-옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-N-에틸-5,5-디메틸-, P,2-디옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-부틸-N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)-메틸]-5,5-디클로로메틸-, P,2-디옥시드, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디클로로메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메틸]-5,5-디클로로메틸-N-페닐-, P,2-디옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N,N-디-(4-클로로부틸)-5,5-디메틸-2-옥시드; 1,3,2-디옥사포스포리난-2-메탄아민, N-[(5,5-디메틸-1,3,2-디옥사포스포리난-2-일)메탄]-N-(2-클로로에틸)-5,5-디클로로메틸-, P,2-디옥시드.

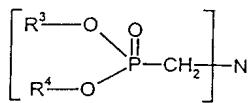
다음 화합물들도 선호된다:

화학식 (I-2) 또는 (I-3)의 화합물

화학식 I-2



화학식 I-3



상기 식에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 상기와 같은 의미를 갖는다.

화학식 (I-2), (I-1)의 화합물들이 특히 선호된다. 상기 언급된 개별적인 화합물들 또한 특히 선호된다.

화학식 (I)의 화합물들을 다음 방법에 의해서 제조할 수 있다.

a) 10 내지 60 °C의 온도에서 1,3-디올 유도체, 물 및 유기 용매의 혼합물에 PCl₃를 가한다. 화학식 (Ia)의 5,5-치환된 1,3,2-디옥사포스포리난-2-옥시드를 얻고, 여기서 R¹ 및 R²는 상기와 같은 의미를 가지며,



b) 정제한 후, 1,3,2-디옥사포스포리난-2-옥시드를 파라포름알데히드 중에서 아민 B_yNH_{3-y}(여기서 B 및 y는 상기와 같은 의미를 갖는다)와 반응시키고,

c) 다시 정제하고, 건조시킨 후, 화학식 (I)의 포스포네이트아민을 얻는다.

상기 제조 방법의 구체적인 기술은 미국 특허 제5,844,028호에 있다.

성분 E

플루오르화 폴리올레핀 E는 분자량이 높으며, 유리전이온도는 -30 °C 초과, 일반적으로 100 °C를 초과하며, 불소 함량은 바람직하게는 65 내지 76, 특히 70 내지 76 wt%이고, 평균 입자 직경 d₅₀은 0.05 내지 1000, 바람직하게는 0.08 내지 20 μm이다. 플루오르화 폴리올레핀 E의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm³이다. 선호되는 플루오르화 폴리올레핀 E는 토템라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체이다. 상기 플루오르화 폴리올레핀은 공지되어 있다(예: 문헌 ["Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pages 484-494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 13, 1970, page 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, vol. 47, part 10A, October 1970, McGraw-Hill, Inc., New York, pages 134 및 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, October 1975, vol 52, part 10A, McGraw-Hill, Inc., New York, page 27, 28 및 472 및 미국 특허 제3,671,487, 3,723,373 및 3,838,092호 참조).

이들은 공지된 방법, 예를 들어 수성 매질 중에서 자유라디칼-형성 촉매(예: 나트륨, 칼륨 또는 암모늄페옥시디솔페이트)를 사용하여 7 내지 71 kg/cm²의 압력 및 0 내지 200 °C, 바람직하게는 20 내지 100 °C의 온도에서 토템라플루오로에틸렌을 중합하는 방법에 의해 제조할 수 있다(상세하게는 예를 들어 미국 특허 제2,393,967호 참조). 그들이 사용되는 형태에 따라서 이러한 물질의 밀도는 1.2 내지 2.3 g/cm³, 그리고 평균 입자 크기는 0.5 내지 1000 μm일 수 있다.

본 발명에 따른 선호되는 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 입자 직경이 0.05 내지 20 μm, 바람직하게는 0.08 내지 10 μm이고, 밀도가 1.2 내지 1.9 g/cm³인 토템라플루오로에틸렌중합체이다.

E.1) 성분 A 내지 C 중 하나 이상과의 응고된 혼합물로서, 성분 A 내지 C 중 하나 이상의 유화액과 유화액 형태로 혼합되고, 이어서 응고되는 폴리올레핀 혼합물 또는 플루오르화 폴리올레핀 E

또는

E.2) 성분 A 내지 C 중 하나 이상과의 프리컴파운드로서, 성분 A 내지 C 중 하나 이상의 분말 또는 과립과 블렌딩되고, 용융 상태에서 혼합되는(일반적으로 208 °C 내지 330 °C의 온도에서 내부 혼합기, 압출기 또는 2축 스크류와 같은 종래의 장치를 사용함) 분말 형태의 플루오르화 폴리올레핀 E.

플루오르화 폴리올레핀 E에 대해서 선호되는 제조품은 그래프트 중합체 B 또는 비닐(공)중합체 C.1과의 응고된 혼합물이다.

분말 형태로 사용될 수 있는 적절한 플루오르화 폴리올레핀 E는 평균 입자 직경이 100 내지 1000 μm 이고 밀도가 2.0 내지 2.3 g/cm³인 테트라플루오로에틸렌중합체이다.

그래프트 중합체 B 및 성분 E의 응고된 혼합물을 제조하기 위하여, 우선 그래프트 중합체의 수성 유화액(라텍스)을 테트라플루오로에틸렌 중합체 E의 미세 입자 유화액과 혼합하는데, 적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 유화액의 고형분 함량은 30 내지 70 wt%, 특히 50 내지 60 wt%, 바람직하게는 30 내지 35 wt%이다.

성분 A, B 및 C에 대해 기재된 양은 E.1) 및 E.2)에 따른 응고된 혼합물에 대한 그래프트 중합체, 비닐(공)중합체 또는 폴리카보네이트를 포함하지 않는다.

유화액 혼합물에서 상기 플루오르화 폴리올레핀 E에 대한 그래프트 중합체 B 또는 (공)중합체의 평형 비율은 95:5 내지 60:40, 바람직하게는 90:10 내지 50:50이다. 이어서 평형 혼합물을 공지 수단(예: 스프레이 건조, 동결 건조 또는 무기 또는 유기 염, 산, 염기 또는 물과 섞이는 유기 용매(예: 알콜, 케톤)를 첨가하여 수행하는 응고)에 의해 응고시키는데, 온도는 20 내지 150 °C이고, 특히 50 내지 100 °C이다. 필요한 경우에는 50 내지 200 °C, 바람직하게는 70 내지 100 °C에서 건조 시킬 수 있다.

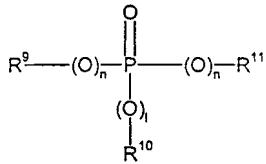
적절한 테트라플루오로에틸렌 중합체 유화액은 상업 제품이며 예를 들면 듀폰(DuPont)으로부터 텤플론 30 N(Teflon 30N)으로서 입수할 수 있다.

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 종래의 첨가제 1 종 이상을 포함할 수 있으며, 예를 들면 윤활제, 이형제, 핵형성제, 정전기 방지제, 안정화제, 염료 및 안료가 있다.

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 임의적으로 시너지 효과를 갖는 1 종 이상의 추가적인 난연제를 전체 몰딩 조성물 기준으로 35 wt%까지 포함할 수 있다. 추가적인 난연제의 예로는 유기 할로겐 화합물(예: 데카브로모비스페닐에테르, 테트라브로모비스페놀), 무기 할로겐 화합물(예: 브롬화암모늄), 질소 화합물(예: 멜라민, 멜라민포름알데히드 수지), 무기 수산화물(예: 수산화마그네슘, 수산화알루미늄), 무기 화합물(예: 산화안티몬, 바륨메타보레이트, 히드록소안티모네이트, 산화지르코늄, 수산화지르코늄, 산화몰리브덴, 암모늄몰리브레이트, 봉소화 아연, 봉소화 암모늄, 산화주석, 활석, 실리케이트, 이산화실리콘 그리고 실록산 화합물들이 있다.

추가로, 화학식 (VI)의 인화합물이 난연제로서 적합하다:

화학식 VI



상기 식에서,

R^9 , R^{10} 및 R^{11} 은 서로 독립적으로 임의적으로 할로겐화된 C_1-C_8 알킬 또는 임의적으로 할로겐화된 및/또는 알킬화된 C_5-C_6 시클로알킬 또는 임의적으로 할로겐화된 및/또는 알킬화된 및/또는 아르알킬화된 C_6-C_{30} 아릴이고,

"n" 및 "l"은 서로 독립적으로 0 또는 1이다.

이러한 인화합물들은 일반적으로 공지되어 있다(예: 문헌[Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, vol 18, page 301 et seq., 1979 및 EP-A 345 522]). 상기 아르알킬화 인화합물은 예를 들면 DE-OS 38 24 356에 기재되어 있다.

화학식 (VI)에 따른 임의적으로 할로겐화된 C₁-C₈-알킬기는 할로겐으로 1회 이상 치환될 수 있으며, 선형 또는 분지형일 수 있다. 알킬기의 예들은 클로로에틸, 2-클로로프로필, 2,3-디브로모프로필, 부틸, 메틸 또는 옥틸이다.

화학식 (VI)에 따른 임의적으로 할로겐화 및/또는 알킬화된 C₅-C₆-시클로알킬은 임의적으로 할로겐으로 1회 이상 치환되고, 및/또는 알킬화된 C₅ 또는 C₆-시클로알킬이며, 예를 들면 시클로페닐, 시클로헥실, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 및 완전히 염소화된 시클로헥실이다.

화학식 (VI)에 따른 임의적으로 할로겐화 및/또는 알킬화 및/또는 아르알킬화된 C₆-C₃₀ 아릴기는 임의적으로 핵이 1 개 이상이고, 할로겐으로 1회 이상 치환 및/또는 알킬화 및/또는 아르알킬화된, 예를 들면 클로로페닐, 브로모페닐, 펜타클로페닐, 펜타브로모페닐, 페닐, 크레질, 이소프로필페닐, 벤질 치환된 페닐 및 나프틸이다.

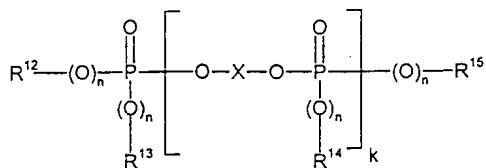
R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 부틸, 옥틸, 페닐, 크레질, 큐밀 또는 나프틸인 것이 바람직하다. R⁹, R¹⁰ 및 R¹¹은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 부틸, 임의적으로 메틸 및/또는 에틸로 치환된 페닐인 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 화학식 (VI)에 따른 인화합물은 예를 들어 트리부틸포스페이트, 트리스-(2-클로로에틸)포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레질포스페이트, 디페닐크레질포스페이트, 디페닐옥틸포스페이트, 디페닐-2-에틸크레질포스페이트, 트리-(이소프로필페닐)포스페이트, 트리스-(p-벤질페닐)포스페이트, 트리페닐포스핀옥시드, 디메틸 메탄포스포네이트, 디페닐 메탄포스포네이트 및 디에틸 페닐포스포네이트이다.

예를 들어 EP-A 0 363 608에 개시된 바와 같은 이량체 및 올리고머 포스페이트도 또한 적절한 난연제이다.

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 난연제로서 화학식 (VII)에 따른 인화합물을 포함할 수 있다.

화학식 VII



상기 식에서, R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 서로 독립적으로, 각 경우에 임의적으로 할로겐화된 C₁-C₈-알킬, C₅-C₆-시클로알킬, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₇-C₁₂-아르알킬을 나타낸다.

R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 서로 독립적으로 C₁-C₄-알킬, 페닐, 나프틸 또는 페닐-C₁-C₄-알킬인 것이 바람직하다. 이들의 경우에, 상기 방향족기 R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁵는 할로겐 및/또는 알킬기, 바람직하게는 염소, 브롬 및/또는 C₁-C₄-알킬로 치환될 수 있다. 특히 선호되는 아릴기는 크레질, 페닐, 크실레닐, 프로필페닐 또는 부틸페닐 및 이들의 상응하는 브롬화 및 염소화된 유도체들이다.

화학식 (VII)의 X는 핵이 1 개 이상인 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 방향족기이다. 이것은 화학식 (I)의 디페놀류로부터 유도되는 것이 바람직하다. 디페닐페놀, 비스페놀 A, 레소르신올 또는 히드로퀴논 또는 이들의 브롬화 및 염소화된 유도체들이 특히 선호된다.

화학식 (VII)의 n은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며 바람직하게는 1이다.

k는 0 내지 30, 바람직하게는 0.3 내지 20의 평균치, 특히 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6의 수치를 나타낸다.

화학식 (VI)의 모노포스포러스 화합물 1 종 이상(10 내지 90 wt%, 바람직하게는 12 내지 40 wt%)과 올리고머성 인 화합물 1 종 이상의 혼합물; 또는 EP-A 363 608에 기술된 바와 같은 올리고머성 인 화합물 및 화학식 (VII)에 따른 인 화합물을 인 화합물 총량 기준으로 10 내지 90 wt%, 바람직하게는 60 내지 88 wt%의 양으로 사용할 수 있다.

화학식 (VI)의 모노포스포러스 화합물은 특히 트리부틸포스페이트, 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스-(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리크레질 포스페이트, 디페닐크레질 포스페이트, 디페닐옥틸 포스페이트, 디페닐-2-에틸크레질포스페이트, 트리(이소프로필페닐)-포스페이트, 할로겐 치환된 아릴포스페이트, 디메틸 메틸포스포네이트, 디페닐 메틸포스포네이트, 디에틸 페닐포스포네이트, 트리페닐포스핀옥시드 또는 트리크레질포스핀옥시드이다.

화학식 (VII)의 단량체성 및 올리고머성 인 화합물들의 혼합물의 평균 k 값은 0.3 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 10, 특히 0.5 내지 6이다.

상기 언급한 인 화합물은 공지되어 있거나(예: EP-A 363 608, EP-A 640 655) 또는 공지된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다(예: 문헌[Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 et seq., 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177] 참조).

성분 A 내지 E, 임의적으로 기타 공지된 첨가제(예: 안정화제, 염료, 안료, 윤활제, 이형제, 핵형성제 및 정전기 방지제)를 포함하는 본 발명에 따른 몰딩 조성물은 각 성분들을 내부 혼합기, 압출기 또는 2축 스크류와 같은 종래의 장치를 사용하여 공지 수단으로 블렌딩하고, 용융-혼합하고, 200 °C 내지 300 °C에서 용융 압출하는데, 성분 E는 앞서 언급된 응고된 혼합물의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

상기 개개의 성분들을 공지 수단으로 순차적으로 그리고 동시에, 모두 약 20 °C(주위 온도) 및 승온 상태에서 블렌딩할 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 상기 몰딩 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

탁월한 난연성 및 양호한 기계적 특성 때문에, 본 발명에 따른 열가소성 몰딩 조성물은 임의의 유형의 몰드, 특히 가공 특성에 관하여 요구되는 점이 많은 것들의 제조에 적합하다.

이러한 몰드들로는 여러 개의 게이트 마크를 가지고 있는 복잡한 구조, 벽 두께가 < 2 mm, 특히 < 1.5 mm인 얇은 벽 케이싱 부품이 있다.

본 발명의 몰딩 조성물을 사용하여 임의의 유형의 몰딩을 제조할 수 있다. 특히, 사출 몰딩으로 제조할 수 있다. 제조할 수 있는 몰딩의 예들은 다음과 같다: 모든 유형의 케이싱 부품, 가정용 전기 기구의 경우, 예를 들어 주스 압착기, 커피 메이커, 믹서, 사무기기의 경우, 모니터, 프린터, 복사기 또는 건축 분야의 커버 및 자동차 분야의 부품들. 이들은 또한 매우 양호한 전기적 성질을 가지고 있기 때문에 전기 공학 분야에서도 사용된다.

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 예를 들면 하기 몰딩 또는 몰드된 부품들을 제조하기 위하여 사용될 수 있다:

열차의 내부 마무리 부품, 허브 캡(hub cab), 소형 변압기를 포함하는 전기 기구의 케이싱, 정보 배분 및 전달 장치의 케이싱, 의료용 케이싱 및 피복재(covering), 마사지 장치 및 그를 위한 케이싱, 아동용 장난감 자동차, 조립식 부품으로 제조된 평평한 벽 패널, 안전 장치 케이싱, 리어 스포일러(rear spoiler), 단열 트랜스포트 컨테이너, 작은 동물들을 넣어 두거나 보호하는 장비, 위생 및 욕조 피팅 몰딩, 환기구 덮개, 여름 별장 및 광(tool shed)용 몰딩, 정원 장비 케이싱.

다른 제조 방법은 기제조된 시트 또는 필름을 열가공하여 몰딩을 제조하는 방법이다.

따라서, 본 발명은 임의의 유형, 바람직하게는 상기 언급된 유형의 몰딩을 제조하기 위한 본 발명에 따른 몰딩 조성물의 용도 및 본 발명에 따른 몰딩 조성물로부터 제조된 몰딩을 제공한다.

실시예

성분 A

용매 CH_2Cl_2 중에 농도 0.5 g/100 ml, 온도 25 °C에서 측정한 상대 용액 점도가 1.26인 비스페놀 A 기재 선형 폴리카보네이트

성분 B

B.1 스티렌과 아크릴로니트릴(73:27)의 공중합체 40 중량부의, 가교결합된 폴리부타디엔 고무 16 중량부와의 그래프트 중합체(괴상 중합 방법에 의해 제조됨).

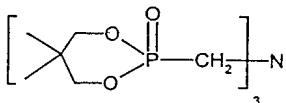
B.2 비교

스티렌과 아크릴로니트릴(73:27)의 공중합체 40 중량부의, 가교결합된 폴리부타디엔 입자성 고무 60 중량부의 그래프트 중합체(유화 중합 방법에 의해 제조되며, 평균 입자 직경 $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$ 임).

성분 C

스티렌/아크릴로니트릴 공중합체(스티렌/아크릴로니트릴 중량비 = 72:28, 고유 점도 0.55 dl/g (20 °C 디메틸포름아미드 중에서 측정)).

성분 D



(미국 미주리 세인트 루이스 소재 솔루시아 인크사의 개발 제품 XPM 1000)

성분 E

블렌덱스 446(Blendex 446: 미국 뉴욕 General Electric사 제품): SAN/Teflon의 중량비 1:1의 뱃치.

본 발명에 따른 몰딩 조성물의 제조 및 시험 방법

상기 성분들을 3 리터 내부 혼합기에서 혼합한다. 260 °C에서 아버그(Arburg) 270 E 타입의 사출 몰딩 장치 상에서 몰딩 들을 제조한다.

DIN 53 460(ISO 306)에 의거하여 Vicat B에 따르는 가열 조건하에서의 치수 안정성을 결정하였다($80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ 의 막대를 사용함).

응력 균열 거동(ESC 거동)을 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ 의 막대들에 대해서 테스트하였다(가공 온도 260 °C). 사용된 테스트 매질은 60 vol% 톨루エン 및 40 vol% 이소프로판올의 혼합물이었다. 상기 테스트 시편을 사전에 원호판(circular arc template: 사전 팽창%)을 사용하여 팽창시키고 테스트 매질 중에 실온에서 보관하였다. 테스트 매질 중에서 사전 팽창에 따른 균열 형성 또는 파손을 통하여 응력 균열 거동을 측정하였다.

MVR 측정(240/5)[$\text{cm}^3/10 \text{ min}$]을 ISO 1133에 따라서 수행한다.

인장 모듈러스를 DIN 53 457/ISO 527에 따라서 결정한다.

열중량분석(TGA)을 사용하여 장비상의 코팅 형성량을 측정하였다. 불활성 기체인 질소 하에서 0 내지 400 °C의 온도 범위에서 승온 속도 10 °C/min으로 하여 상기 혼합물의 질량 감소를 측정하였다. 280 °C(일반적인 가공 온도에 상응함)에서의 질량 감소 수치를 사용하여 평가하였다. 이 수치가 높을수록 가공 조작 도중에 코팅을 형성하는 경향이 높다. 수치가 낮으면 코팅 형성 경향이 낮다.

몰딩 조성물 및 그들의 특성(양은 중량부임)

실시예	1	2(비교)
성분 A	67.67	67.60
B1	19.27	-
B2	-	-
C	-	10.50
D	-	8.80
E	11.86	11.90
이형제	0.8	0.80
Vicat B 120[°C]	0.4	0.40
UL94V[3.2mm]	119	116
MVR(240/5) ISO 1133(cm ³ /10 min)	V0	V0
TGA 280 °C에서의 질량 감소(%)	17.8	12.2
성질총 화염 지속 시간[초]	0.81	1.18
인장 시험 탄성 모듈러스 N/mm ²	2622	2474

본 발명에 따른 몰딩 조성물은 난연성 및 기계적 성질의 유리한 조합에 특징이 있다. 추가로, 놀랍게도 괴상-ABS를 포함하는 몰딩 조성물은 가공 특성 분야에서 추가적인 장점을 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 유동 특성(MVR) 및 질량 감소는 가공 조건하에서 장비상에 생성되는 코팅량의 척도라고 볼 수 있으며 유화-ABS(비교예 2)를 포함하는 몰딩 조성물의 경우에 비하여 훨씬 유리하다(약 20 %).